

SU248687

Publication Title:

No title available

Abstract:

Abstract not available for SU248687 Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
Совета Министров СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 248687

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 20.11.67(21) 1198693/23-4
с присоединением заявки № 1209796/23-4
1209797/23-4 и 1210812/23-4

(23) Приоритет —

(43) Опубликовано 25.03.76.Бюллетень №11

(45) Дата опубликования описания 22.04.76

(51) М. Кл.
C 07D 295/00

(53) УДК
547.826.1.07
(088.8)

(72) Авторы
изобретения

А. Г. Махсумов, А. Сафаев, А. Ф. Трифонова, Ш. У. Абдуллаев,
М. А. Коршунов и Ф. Н. Боднарюк

(71) Заявитель

Среднеазиатский научно-исследовательский институт
нефтеперерабатывающей промышленности

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 4 - [N -ПИПЕРИДИН
(МОРФОЛИН)] - БУТИН - 2 - КАРБОНОВЫХ
КИСЛОТ

1

Изобретение относится к области получения соединений, которые могут найти применение в качестве физиологически-активных веществ, а также в качестве мономеров для получения различных полимеров и сополимеров.

Предлагаемый способ получения производных 4 - [N -пиперидин (морфолин)] - бутин - 2 - карбоновых кислот заключается в том, что пропаргиловый или дипропаргиловый эфир карбоновой кислоты подвергают взаимодействию с параформом и пиперидином (морфолином) или их алкилпроизводными в присутствии ацетата меди в среде органического растворителя с последующим выделением целевого продукта известным способом.

Пример 1. Получение бис - (N - пиперидинобутин - 2 - карбокси) - терефталата.

В колбу, снабженную обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, помещают 1,6 г параформа, 3,5 мл (0,036 моль) пиперидина, 4,46 г (0,018 моль) дипропаргилового эфира терефталевой кислоты, 0,2 г уксуснокислой меди в качестве катализатора и 60 мл диоксана (растворитель). Смесь на-

2

гревают при 95-98°C на водяной бане в течение 6-7 час, затем вливают в смесь льда и разбавленной соляной кислоты (5%) и экстрагируют эфиром.

Водно-кислый слой подщелачивают 25%-ным аммиаком, вещество извлекают эфиром. Собранный эфирный слой сушат над прокаленным поташом, выпаривают растворитель, остаток перекристаллизовывают из петролейного эфира.

Выход 5,0 г (65% от теории).

Найдено, %: C 71,15, 71,22; H 7,20, 7,14; N 6,09, 6,18; $C_{26}H_{32}N_2O_4$.

Вычислено, %: C 71,56; H 7,33; N 6,42.

Полученный бис - (N - пиперидинобутин - 2 - карбокси) - терефталат имеет т.пл. 50-52°C.

Структура вещества доказана спектральным методом.

Пример 2. Получение бис - (N - морфолинобутин - 2 - карбокси) - терефталата.

В условиях, указанных в примере 1, из 1,6 г параформа, 3,0 мл морфолина, 4,46 г

дипропаргилового эфира терефталевой кислоты, 0,2 г уксуснокислой меди и 50 мл диоксана в качестве растворителя получают продукт с выходом 5,4 г (69,0% от теории) с т. пл. 102–104° С (из петролейного эфира).

Пример 3. Получение бис-(N-2-метил, 3-метил, 4-метилпиперидино-бутин-2-карбоксии)-терефталата

В условиях, указанных в примере 1, получают бис-(N-2-метил, 3-метил, 4-метилпиперидинобутин-2-карбоксии)-терефталата.

Пример 4. Получение 4-(N-пиперидин)-бутин-2-метакрилата.

В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, нагревают в течение 7 час при 85–90° С смесь 4,5 г (0,15 моль) параформа, 10,2 г (0,12 моль) пиперидина, 12,4 г (0,1 моль) пропаргилового эфира метакриловой кислоты, 0,7 г ацетата меди и 80 мл диоксана.

После охлаждения к реакционной массе добавляют 50 мл воды. Смесь подкисляют 18%-ным раствором соляной кислоты и экстрагируют серным эфиром. Водный слой нейтрализуют 25%-ным водным раствором аммиака, экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки объединяют и сушат над безводным поташом, фильтруют, отгоняют растворитель, перегонкой остатка в вакууме получают жидкость с т. кип. 122° С (3 мм рт. ст.).

Выход целевого продукта 13,96 г (63,2% от теории); n_D^{20} 1,4932; d_4^{20} 1,0085; MR_D найдено 63,53, вычислено 63,17.

Найдено, %: С 70,86, 70,75; Н 8,54, 8,49; N 5,95.

Вычислено, %: С 70,58; Н 8,62; N 6,32.

Пример 5. Получение 4-(N-морфолин)-бутин-2-метакрилата.

В прибор, описанный в примере 1, загружают смесь 4,5 г (0,15 моль) параформа, 9,57 г (0,11 моль) морфолина, 12,4 г (0,1 моль) пропаргилового эфира метакриловой кислоты, 0,7 г ацетата меди и 80 мл диоксана.

После обработки и перегонки под вакуумом получают 12,2 г (154,7% от теории) продукта с т. кип. 143° С (5 мм рт. ст.); n_D^{20} 1,4950; d_4^{20} 1,0214; MR_D найдено 59,06, вычислено 58,55.

Найдено, %: С 64,00, 33,95; Н 7,73, 7,75; N 6,08, 6,11.

Вычислено, %: С 64,45; Н 7,62; N 6,20.

Пример 6. Получение 4-(N-2-метилпиперидин)-бутин-2-акрилата.

В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, нагревают в течение

7,5 час при 85–90° С смесь 4,5 г (0,15 моль) параформа, 11,8 г (0,12 моль) 2-метилпиперидина, 11,01 г (0,1 моль) пропаргилового эфира акриловой кислоты, 0,7 г ацетата меди и 85 мл диоксана.

После охлаждения к смеси добавляют 60 мл воды, подкисляют 18%-ным раствором соляной кислоты и экстрагируют диэтиловым эфиром. Водный слой нейтрализуют при охлаждении 25%-ным раствором аммиака и также экстрагируют эфиром.

Эфирные вытяжки объединяют и сушат над безводным поташом, фильтруют, отгоняют растворитель перегонкой остатка в вакууме, получают бесцветную жидкость с т. кип. 117° С (3 мм рт. ст.).

Выход продукта 11,7 г (53,1% от теории).

Найдено, %: С 70,32, 70,29; Н 8,32, 8,34; N 7,11, 6,88. $C_{13}H_{19}O_2N$.

Вычислено, %: С 70,58; Н 8,6; N 6,3.

Пример 7. Получение 4-(N-3-метил-4-метил-и-2-метил-5-этилпиперидил)-бутин-2-акрилата.

В условиях, описанных в примере 1, получают 4-(N-3-метил-4-метил-и-2-метил-5-этилпиперидил)-бутин-2-акрилат. Строение полученных акриловых эфиров ацетиленовых замещенных аминов доказано ИК-спектрами.

Пример 8. Получение 4-(N-пиперидил)-бутин-2-акрилата.

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, помещают 4,5 г (0,15 моль) параформа, 9,0 г (0,12 моль) пиперидина, 11,0 г (0,1 моль) пропаргилового эфира акриловой кислоты, 0,7 г уксуснокислой меди и 80 мл диоксана.

Смесь нагревают на водяной бане в течение 7–7,5 час при 85–90° С. После охлаждения к смеси добавляют около 75 мл воды, подкисляют 18%-ным раствором соляной кислоты и экстрагируют эфиром. Водный кислый слой подщелачивают 25%-ным аммиаком и вновь экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки объединяют и сушат над безводным поташом, фильтруют, отгоняют растворитель перегонкой остатка в вакууме

Получают 11,8 г (57,2% от теории) 4-(N-пиперидил)-бутин-2-акрилата, представляющего собой бесцветную жидкость со слабым запахом, с т. кип. 121–122° С (3,5 мм рт. ст.); n_D^{20} 1,4958; d_4^{20} 1,0275; MR_D вычислено 58,64, найдено 58,85.

Найдено, %: С 67,46, 67,59; Н 8,54, 8,67; N 6,84, 6,73.

$C_{12}H_{17}O_2N$.

Вычислено, %: С 67,63; Н 8,23, N 6,31.

Строение 4-(N-пиперидил)-бутин-2-акрилата подтверждено ИК- и ЯМР-спектрами.

По указанному способу может быть получен также 4-(N-морфолил)-бутин-2-акрилат.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ получения производных 4-(N-пиперидин(морфолин)-бутин-2-карбоновых кислот, отличающихся тем, что пропаргильный или дипропаргильный эфир карбоновой кислоты подвергают взаимодействию с параформом и пиперидином (морфолином) или их алкилпроизводными в присутствии ацетата меди в среде органического растворителя с последующим выделением целевого продукта известным способом.

Составитель И. Бочарова

Редактор Ю. Петрова Техред Н. Андрейчук Корректор Т. Кравченко

Заказ 171

Тираж 576

Подписное

ИНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР
по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Гагарина, 101